Studien

über die

Bildung von Überschwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Giessen

von

Otto Schönherr.

Halle a. S.,
Druck der Buchdruckerei des Waisenhauses.
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0025

Geschichtliches.

Im Jahre 1878[1] erhielt Berthelot ein Schwefelheptoxyd S_2O_7 durch Einwirkung von Elektricität auf ein Gemisch von trockenem Schwefligsäuregas und trockenem Sauerstoff oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff. Die Verbindung scheidet sich in öligen Tropfen ab, die bei 0° krystallinisch erstarren. Mit Wasser zerfällt sie unter Sauerstoffentwicklung in Schwefelsäurehydrat. In conc. Schwefelsäure ist sie unzersetzt löslich. Die Lösung kann auch erhalten werden durch Elektrolyse von Schwefelsäure.

Im Jahre 1890[2] veröffentlichte Berthelot die Resultate seiner weiteren Versuche über die letztere Bildungsart. Er erhielt bei 10tägiger Elektrolyse im Maximum eine Flüssigkeit mit 136 g Ueberschwefelsäure und 459 g Schwefelsäure im Liter.

Im Jahre 1891 entdeckte Marshall[3] die Bildung von überschwefelsaurem Kalium und überschwefelsaurem Ammonium durch Elektrolyse der entsprechenden Sulfate.

Berthelot[4] zeigte, dass die Entstehung dieser Salze ausserordentlich durch Anwendung einer hohen Stromdichte an der Anode gesteigert wird. Er untersuchte die Salze eingehend in thermochemischer Beziehung und ermittelte die Bildungswärme der Ueberschwefelsäure.

---

1) Compt. rend. 86. 20 u. 277.
2) Compt. rend. 90. 269.
3) Journ. Chem. Soc. 1891 Trans. 771.
4) Compt. rend. 114. 875.

Inzwischen war es ihm auch gelungen, durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit zu gewinnen, die bis zu 194 g Ueberschwefelsäure neben ungefähr gleichviel Schwefelsäure enthielt.

Die Ausbeuten betrugen nach der Berthelot'schen Darstellungsweise 15—24 % bei der Gewinnung des überschwefelsauren Ammonium, ca. 13 % beim Kaliumsalz und viel weniger bei der Elektrolyse reiner Schwefelsäure.

K. Elbs[1] verbesserte die Darstellung des überschwefelsauren Ammons in so erfolgreicher Weise, dass durchschnittlich 65 % Stromausbeute erhalten und die fabrikmässige Herstellung dieses Salzes ermöglicht wurde.

Löwenherz[2] ermittelte das Molekulargewicht des überschwefelsauren Kaliums der Formel $K_2S_2O_8$ entsprechend, während Marshall sich für die Formel KSO_4 entschieden hatte. Die erstere Formel ist inzwischen auch von anderer Seite[3] sichergestellt.

Von Berthelot wurde (l. c.) nachgewiesen, dass sich Ueberschwefelsäure auch durch Einwirkung von Baryumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd auf Schwefelsäure geeigneter Concentration erhalten lässt.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden ausgeführt, um die Vorgänge aufzuklären, die bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an der Anode stattfinden und die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Bildung von Ueberschwefelsäure am günstigsten verläuft.

Bevor auf die Versuche selbst eingegangen wird, sollen noch einige Angaben über die hierbei benutzte Analysenmethode und über die allgemeine Anordnung der Versuche gemacht werden.

---

1) Journ. pr. Ch. 48 (1893) 185.
2) Chem. Ztg. 1892. 838.
3) Bredig, Zeitschr. f. ph. Ch. 1893. 230.

Analytisches.

Die Gleichungen, nach welchen die der benutzten Analysenmethode zu Grunde liegenden Reactionen verlaufen, sind folgende:

1. $H_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$.
2. $H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
3. $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.
4. $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$.

Es wurde eine Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und eine Lösung von 124 g Mohr'schem Salz im Liter verwendet und der Titer dieser Lösungen in üblicher Weise ermittelt. 1 ccm Eisenlösung entspricht ungefähr 2 ccm der Permanganatlösung und 1 ccm dieser letztern ungefähr 0,015 g Ueberschwefelsäure bezw. 0,0026 g Wasserstoffsuperoxyd.

Die Bestimmung selbst führt man zweckmässig in folgender Weise aus:

Mit einer Pipette entnimmt man der zu untersuchenden Flüssigkeit, je nach ihrem Gehalt, 5—20 ccm und verdünnt mit Wasser auf 2—300 ccm. Von krystallisirten Salzen löst man 0,2—1,0 g in 200—300 ccm kaltem Wasser. Man setzt darauf eine zur Reduction der vermutheten Ueberschwefelsäure (bezw. Wasserstoffsuperoxyd) mehr wie hinreichende Menge Eisenlösung zu, bei der Analyse von überschwefelsauren Salzen ausserdem einige ccm conc. Schwefelsäure, rührt um und lässt 5—10 Minuten ruhig stehen. Dieses Stehenlassen ist für die Erlangung richtiger Werthe ganz unerlässlich, da die Einwirkung der Ueberschwefelsäure auf das Mohr'sche Salz in der verdünnten Lösung nicht momentan verläuft, sondern eine merkliche Zeit erfordert, besonders wenn nur ein geringer Ueberschuss von Eisenlösung angewendet wurde.

Den nicht durch Ueberschwefelsäure bezw. Wasserstoffsuperoxyd oxydirten Antheil titrirt man hierauf mit Kaliumpermanganat zurück.

Etwa vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd ermittelt man nach Gleichung 4 durch directe Titration mit Kaliumpermanganat.

Die Methode ist schnell ausführbar, die Resultate sind genau.

Die allgemeine Anordnung der Versuche.

Der Apparat bestand in seiner einfachsten Form aus einem Becherglas, in welchem eine Thonzelle von ca. 100 ccm Fassung stand. Die Kathode aus $2^1/_2$ mm starkem Walzblei von ca. 150 qcm Oberfläche umschloss die Thonzelle cylindrisch. Bei einigen Versuchen wurde das Blei durch ein cylindrisches Platinblech ersetzt.

Als Anode diente stets Platin in Form von Draht oder Blech. Das Becherglas wurde in Eis gestellt und dadurch in der Thonzelle an der Anode eine Temperatur von 8 bis 10° C. erhalten. Um diese Temperatur ohne Anwendung von Kältemischung noch herabsetzen zu können, wurde bei einem Theil der Versuche die Kathode in der Thonzelle untergebracht und als Schlange von dünnem Bleirohr ausgeführt, durch welches Eiswasser floss; die Anode umschloss in diesem Falle als ringförmiger Platindraht die Thonzelle. Wurde das Becherglas wie bei der vorigen Anordnung in Eis gestellt, so konnte beim Arbeiten im geheizten Zimmer mit Leichtigkeit eine Temperatur von 5—6° C. an der Anode constant erhalten werden.

Die in folgendem angeführten Ausbeuten wurden so ermittelt, dass man den durch Analyse gefundenen Gehalt auf die angewendete Menge Flüssigkeit umrechnete. Eine Ampère-Stunde lässt theoretisch 3,63 g $H_2S_2O_8$ erwarten.

Das Verhältniss der durch Analyse nachgewiesenen Menge zur berechneten Menge ergiebt die Ausbeute. Dabei ist Voraussetzung, dass die aufgewendeten Ampère-Stunden genau bekannt sind. Zu diesem Zwecke wurde in den Stromkreis ein empfindliches technisches Ampèremeter, das in $^1/_{10}$ A getheilt war und $^1/_{40}$ A leicht zu schätzen gestattete, eingeschaltet und durch einen Regulirwiderstand die Stromstärke während des ganzen Versuches constant gehalten.

Die Richtigkeit des Ampèremeters wurde zu Beginn und am Schlusse der vorliegenden Untersuchungen mit dem Knallgasvoltameter geprüft.

Es wurden, jedesmal im Durchschnitt dreier Versuche,
in 8 Min. bei $17^1/_2{}^0$ C. und 755 mm Bar. 180,73 ccm
und in 3 „ „ 17° C. „ 738,5 mm „ 86,5 ccm
Knallgas erhalten. Hieraus berechnet sich eine Stromstärke von 1,983 und 2,480 Ampère, während das Ampèremeter 2,0 bezw. 2,5 A anzeigte. Die Abweichung betrug also weniger wie 1 %.

Als Stromquelle dienten Akkumulatoren. Bei fast allen Versuchen kam man mit 6 Volt Spannung aus. Eine wesentliche Aenderung des Volumens der Anodenflüssigkeit findet während zweistündiger Elektrolyse nicht statt, so dass die Verrechnung der Analysenresultate auf das angewandte Volumen ohne nennenswerthen Fehler erfolgen darf.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Mengen immer so gewählt wurden, dass an der Thonzelle aussen und innen die Flüssigkeit annähernd gleich hoch stand.

Specieller Theil.

Einfluss von Temperatur, Stromdichte und Säureconcentration auf die Bildung der Ueberschwefelsäure.

Die drei Factoren: Temperatur, Stromdichte und Säureconcentration stehen, wie wir sehen werden, in so enger Wechselbeziehung zu einander, dass es zu häufigen Wiederholungen führen würde, wollte man sie getrennt behandeln. Ihr Einfluss soll deshalb im Zusammenhange besprochen werden.

Vorversuche ohne genaue Temperatur- und Strommessungen ergaben, dass bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure (unter 1,2 spez. G.) nur wenig Ueberschwefelsäure gebildet wird. Bei einem spez. G. der Säure von 1,3—1,5 erreicht die Bildung der Ueberschwefelsäure ein Maximum, darüber hinaus nimmt sie wieder ab. Die gleiche Beobachtung machte Berthelot bereits früher.

Das Intervall von 1,2—1,5 spez. G. wurde genauer untersucht. Die Resultate sind in Tabelle I vereinigt.

Die Stromstärke betrug durchgehends 2 A, als Anode wurde ein Platindraht von 2 qcm Oberfläche angewandt; es herrschte also an der Anode eine Stromdichte von 100 A p. qdm ($D_a = 100$ A). Die Badspannung betrug etwa 5 Volt. Nach einer Stunde wurden je 5 ccm zur Analyse entnommen und der Rest der Flüssigkeit weiter elektrolysirt.

Tab. I.

2 A. $D_a = 100$ A.

Angewandte Schwefelsäure spez. Gew.	H_2SO_4 g p. Ltr.	Ueberschwefelsäure g. p. Ltr. n. 1 Stde.	n. 2 Stdn.	Ausbeute in der 1. Stde.	in der 2. Stde.	im Durchschnitt	
1,220	366 g	20,1 g	33,8 g	27,7 %	17,9 %	22,8 %	100 ccm Säure, Temp. 8—10° C.
1,250	430 g	37,8 g	76,6 g	28,6 „	26,4 „	27,5 „	je 55 ccm Säure, Temp. 5—6° C.
1.295	518 g	61,0 g	122,0 g	46,2 „	42,0 „	44,1 „	
1,345	590 g	72,4 g	153,0 g	54,9 „	55,3 „	55,1 „	
1,395	704 g	82,2 g	154,0 g	62,3 „	49,4 „	55,8 „	
1,450	806 g	91,8 g	165,4 g [1]	69,5 „	40,5 „	55,0 „	
1,500	900 g	48,3 g [2]	—	60,0 „	—	—	

Die Bildung der Ueberschwefelsäure wird im allgemeinen um so reichlicher, je grössere Stromdichten man anwendet, sie verschwindet unter Umständen ganz bei sehr geringen Stromdichten. Die Tabellen II und III veranschaulichen diesen Einfluss.

Tab. II.

Spez. Gew. der Schwefelsäure	Stromdichte p. qdm Anodenoberfläche	Badspannung	Ausbeute	Ausbeutezuwachs pro 24 A Stromdichtezuwachs
1,34	28 A	—	39 %	5 %
	100 „	—	55 „	
1,38	4 A	4,2 V.	0,7 %	54,6 %
	28 „	4,9 „	55,3 „	2 %
	100 „	5,0 „	61,2 „	1 %
	500 „	5,8 „	67,5 „	
1,5	28 A	—	57 %	1 %
	100 „	—	60 „	

Angewandt wurden je 75 ccm Säure an der Anode, Versuchsdauer 50 Minuten, Temperatur 8—10° C., Stromstärke 2 A.

1) nach $2^1/_4$ Stdn.
2) nach 50 Min., Temp. 8—10°, 75 ccm Säure.

Man erhält auch bei geringeren Stromdichten um so grössere Ausbeuten an Ueberschwefelsäure, je concentrirtere Schwefelsäure elektrolysirt wird.

Die Ausbeute nähert sich mit steigender Stromdichte für jede Schwefelsäureconcentration einem Maximum, das bei mässig verdünnter Schwefelsäure schon bei geringer Stromdichte erreicht wird. Steigert man dieselbe noch weiter (Tab. III), so resultirt wieder weniger Ueberschwefelsäure.

Tab. III.

Spez. Gewicht der elektrol. Schwefelsäure	Zur Bildung von Ueberschwefelsäure verwendeter Stromantheil		
	$D_a = 5$ A	$D_a = 50$ A	$D_a = 100$ A
1,15	—	—	7,0 %
1,20	—	4,4 %	20,9 „
1,25	—	29,3 „	43,5 „
1,30	1,8 %	47,2 „	51,6 „
1,35	3,9 „	60,5 „	71,3 „
1,40	23,0 „	67,7 „	75,7 „
1,45	32,9 „	73,1 „	78,4 „
1,50	52,0 „	74,5 „	71,8 „
1,55	59,6 „	66,7 „	65,3 „
1,60	60,1 „	63,8 „	50,8 „
1,65	55,8 „	52,0 „	—
1,70	40,0 „	—	—

Die Werthe der Tabelle III wurden auf einem von Oettel[1] angegebenen Wege gewonnen.

Die Versuchsanordnung war hierbei folgende: In eine Flasche von ca. 150 ccm Inhalt waren zwei Elektroden luftdicht eingesetzt, ein Platinblech von 20 qcm und ein Platindraht von 2 qcm Oberfläche.

1) Zeitschrift f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894. 354. Ein auf ähnlicher Grundlage beruhendes Verfahren, elektrolytische Reductionsvorgänge quantitativ zu verfolgen, ist schon früher von Elbs, Journ. f. pr. Ch. 1891, 39 angegeben.

Die Flasche besass ferner ein Rohr zum Füllen und Entleeren, sowie ein Gasableitungsrohr. Es wurde ohne Membran gearbeitet und die Flasche während des Versuches in Eis gestellt. Bei einer Stromstärke von 1 A wurde einmal das Platinblech, ein andermal der Platindraht als Anode benutzt. Die Stromdichte von 100 A pro qdm ($D_a = 100$) wurde erzielt durch Steigerung der Stromstärke auf 2 A.

Es entspricht demnach der Stromdichte von 5 A p. qdm Anodenoberfläche ($D_a = 5$) eine Stromdichte an der Kathode von 50 A ($D_k = 50$), der $D_a = 50$ eine $D_k = 5$, der $D_a = 100$ eine $D_k = 10$. Gleichzeitig mit dem Gase der Versuchszelle wurde das Knallgas eines Voltameters, das in denselben Stromkreis eingeschaltet war, aufgefangen. Das Sauerstoff-Defizit im Gase der Versuchszelle ist ein direktes Mass für den zur Bildung von Ueberschwefelsäure verwendeten Stromantheil, genügend genau für diese nur kurz andauernden Versuche. Die Badspannungen betrugen 3,4 — 5,3 V.

Wie man sieht, entspricht die letzte Columne der Tabelle III völlig den Ausbeuten der ersten Stunde bei Tabelle I, nur sind bei III die Zahlen durchgehends grösser. Sie stellen die Ausbeuten während der ersten Minuten der Elektrolyse von einer grösseren Schwefelsäuremenge dar, während die entsprechenden Zahlen der Tabelle I die Durchschnittsausbeuten einstündiger Elektrolyse einer weit geringern Schwefelsäuremenge bezeichnen.

Die Oettel'sche Methode gestattet ausserordentlich schnell einen Ueberblick zu gewinnen und ist sicherlich der mannigfachsten Anwendung fähig. Als Voltameter wurde ein von Oettel angegebenes Instrument mit alkalischer Füllung verwendet, das gegenüber einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Voltameter gewöhnlicher Ausführung erhebliche Vorzüge besitzt, wie a. a. O.[1] ausführlich dargelegt wurde.

Den Einfluſs der Temperatur auf die Ausbeute an Ueberschwefelsäure ersieht man aus folgenden Versuchen, die unter Anwendung einer Membran ausgeführt wurden (Tab. IV).

1) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1895. 469.

Tab. IV.

2 A. $D_a = 28$ A.

Spez. Gew. der Schwefelsäure	Temperatur C.	$H_2S_2O_8$ g p. Ltr.	H_2O_2 g p. Ltr.	Ausbeute	
1,38	— 2°	61,98 g	—	64%	angewandt je 75 ccm Säure, Versuchsdauer je 1 Std.
	27°	32,20 g	—	33 „	
	60°	0,59 g	0,05 g	0,9 „	
1,50	9°	46,2 g	—	57 „	75 ccm Säure, Versuchsdauer 50 Min.
	27°	34,6 g	—	43 „	60 ccm Säure, Versuchsdauer 40 Min.

Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute stark ab.

Welche leitenden Gesichtspunkte ergeben sich aus den vorstehenden Versuchen?

Zunächst ist das Eine ganz sicher, dass die Bildung der Ueberschwefelsäure nicht als ein Oxydationsvorgang aufgefasst werden darf. Will man durch Elektrolyse eine Oxydation bewirken, so muss man dafür sorgen, dass an der Anode eine geringe Stromdichte herrscht, dass also die Anode eine möglichst grosse Oberfläche bekommt.[1] Aus Tabelle II und III ersehen wir aber, dass im Gegensatze hierzu gerade eine hohe Stromdichte die Bildung der Ueberschwefelsäure begünstigt.

Wie man ferner aus den mitgetheilten Versuchen ersieht, ist die Ausbeute an Ueberschwefelsäure im allgemeinen um so reichlicher, je concentrirtere Schwefelsäure elektrolysirt wird.

Nach unserer jetzigen Anschauung zerfällt die Schwefelsäure bei grosser Verdünnung völlig in die Jonen $(H)(H)(SO_4)$, bei mässiger Verdünnung theilweise in die Jonen $(H)(HSO_4)$; je concentrirter sie wird, desto mehr ist der Zerfall in Jonen (HSO_4) vorherrschend.

1) Vergl. Oettel, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894. 90

Der Vorgang bei der Elektrolyse scheint nun der zu sein, dass sich die Jonen (HSO_4) bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung unter geeigneten Bedingungen gegenseitig binden unter Bildung von $H_2S_2O_8$, Ueberschwefelsäure, eine Ansicht, die bereits von anderer Seite ausgesprochen worden ist.

$$2\left(O_2S\begin{matrix}O-\\OH\end{matrix}\right) = O_2S\begin{matrix}O-\!\!-O\\OH\ \ HO\end{matrix}SO_2$$

Es ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung des gewöhnlichen Cl_2-Moleküls aus den (Cl)-Jonen bei der Elektrolyse von Salzsäure; während dort aber unter allen Umständen freies Chlor auftritt, weil die Chlor-Atome nur wenig mit Wasser reagiren, müssen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gewisse Versuchsbedingungen erfüllt sein, damit Ueberschwefelsäure gebildet werden kann, denn die Reste SO_4 sowohl wie HSO_4 setzen sich mit Wasser sofort unter Sauerstoffentwickelung zu H_2SO_4 um. Es ist also erforderlich, dass die (HSO_4)-Jonen gezwungen werden, sich bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung ohne Dazwischenkunft von Wassermolekülen zu treffen. Dies erreicht man aber durch Steigerung der Stromdichte.

Die Ueberschwefelsäurebildung müsste demnach um so reichlicher sein

1) je concentrirtere Schwefelsäure elektrolysirt,
2) je höhere Stromdichte angewendet und
3) je niedrigere Temperatur eingehalten wird.

Nun ist aber aus den mitgetheilten Tabellen ersichtlich, dass thatsächlich sowohl bezgl. der Säureconcentration als auch bezgl. der Stromdichte ein Maximum vorhanden ist, über welches hinaus die Ausbeute an Ueberschwefelsäure wieder abnimmt. Sehen wir zu, wie diese Thatsachen mit den oben aufgestellten Postulaten in Einklang zu bringen sind.

Bei Steigerung der Stromdichte tritt zweierlei ein:

1) Auf derselben Anodenoberfläche kommt gleichzeitig eine grössere Anzahl Jonen zur Entladung, dieselben müssen sich also gegenseitig mehr nähern.

2) Wird an derselben Stelle mehr H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$ gebildet, als während der gleichen Zeit bei einer geringeren Stromdichte.

Die Beseitigung der Reactionsprodukte von der Anode erfolgt durch Diffusion, sowie durch einfaches Herabsinken [der viel dichteren Reactionsprodukte] infolge der Schwere, beides erfordert eine gewisse Zeit. Die Anode ist daher stets von einer Flüssigkeit umgeben, die in Bezug auf die auftretenden Reactionsprodukte concentrirter ist als die übrige Flüssigkeitsmenge; die Concentrationssteigerung an der Anode ist um so grösser, je mehr die Stromdichte gesteigert wird.

Zur Abgabe ihrer elektrischen Ladung gelangen aber stets nur Jonen, welche sich zur Zeit an der Anode selbst befinden. Die Art der Jonen, welche in Wirksamkeit tritt, ist also bis zu gewissem Grade unabhängig von der Concentration der angewandten Säure und ausschliesslich durch die Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingt, welche die Anode unmittelbar umgiebt. Die Jonen gelangen ferner unter Verhältnissen zur Entladung, die nicht der Concentration der angewandten Flüssigkeit, sondern der jeweils an der Anode herrschenden Concentration entsprechen.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure ergeben sich deshalb theoretisch zwei verschiedene Möglichkeiten, die praktisch auf den gleichen Erfolg hinauslaufen.

Man könnte z. B. annehmen, dass in einer Schwefelsäure vom spez. G. 1,15 überwiegend (SO_4)-Jonen neben sehr wenig (HSO_4)-Jonen und ausserdem natürlich nicht jonisirte Schwefelsäuremoleküle vorhanden sind. Trotzdem können bei genügend hoch gewählter Stromdichte an der Anode (innerhalb der dadurch resultirenden viel concentrirteren Säure) reichlich (HSO_4)-Jonen bestehen, welche beim Zusammentreffen im Augenblicke der Entladung Ueberschwefelsäure bilden.

Es ist aber auch der Fall möglich, dass schon innerhalb der Säure vom spez. G 1,15 von vornherein relativ viel

(HSO_4)-Jonen vorhanden sind. Bei der Elektrolyse unter Anwendung einer geringen Stromdichte reagiren die entstandenen HSO_4-Reste indess mit Wasser nach der Gleichung

$$2\,HSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O.$$

Steigert man die Stromdichte, so wird in der Nähe der Anode die Säure concentrirter, die HSO_4-Reste finden nicht mehr genügend Wassermoleküle zur augenblicklichen Umsetzung in H_2SO_4 und es tritt zum Theil gegenseitige Bindung zu Ueberschwefelsäure ein. Die einmal gebildete Ueberschwefelsäure ist aber gegen Wasser beständig.

Jedenfalls muss nach beiden Annahmen stets die Bedingung erfüllt sein, dass HSO_4-Reste bei Abwesenheit von Wasser (oder höheren Schwefelsäurehydraten) auf einander zur Reaction gelangen.

Der Bildung von Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse verdünnterer Schwefelsäure unter Anwendung sehr hoher Stromdichten ist eine Grenze gesetzt, da sich die Anode bei einer gewissen Stromdichte schliesslich so stark erwärmen wird, dass Ueberschwefelsäure an ihr nicht mehr bestehen kann.

Leichtverständlich ist es, dass sich bei Elektrolyse concentrirterer Schwefelsäure auch bei geringen Stromdichten schon viel Uberschwefelsäure bildet. Hier sind (HSO_4)-Jonen in der ursprünglichen Säure reichlich vorhanden und sie können auch leicht unter Wasserausschluss auf einander zur Wirkung gelangen. Der Ausbeuteabfall bei höherer Stromdichte hat hier drei Ursachen, die zum Theil gleichzeitig neben einander wirken.

Die Ueberschwefelsäure zerfällt, wie wir weiter unten sehen werden, um so schneller, je concentrirtere Schwefelsäure zugegen ist, wahrscheinlich — worauf schon Berthelot aufmerksam machte — weil die Schwefelsäure sich des Constitutionswassers der Ueberschwefelsäure bemächtigt. Dieser Zerfall wird durch die mit der Stromdichtesteigerung untrennbar verbundene Concentrationssteigerung bei der Elektrolyse von an sich schon concentrirter Schwefelsäure alsbald sehr erheblich werden.

Infolge der zähflüssigeren Beschaffenheit concentrirter Schwefelsäure wird aber auch die Temperatur unmittelbar an der Anode eine höhere sein, weil die Kühlung nicht so wirksam erfolgen kann und drittens endlich verweilt die entstandene Ueberschwefelsäure länger an der Anode, da die Diffusion der zähflüssigen Beschaffenheit des Elektrolyten wegen nur langsam erfolgt und der Unterschied im spez. Gewicht zwischen Elektrolyt und Reactionsprodukt erheblich kleiner als bei verdünnteren Säuren ist. Es wird also ein grösserer Antheil des Stromes zur Elektrolyse der Ueberschwefelsäure verwandt.

Diese Elektrolyse der Ueberschwefelsäure ist es auch, welche unter allen Umständen bei länger andauernden Versuchen einen erheblichen Verlust hervorruft. Die Ausbeuten in Tab. I sind mit einer einzigen Ausnahme in der zweiten Stunde geringer als in der ersten. Es lässt sich sogar zeigen, dass der Verlust nicht allein darin besteht, dass der Strom nutzlos durch die Jonen der Ueberschwefelsäure übertragen wird, sondern dass auch diese Jonen nach der Entladung unter Umständen weiter zerfallen und keine Ueberschwefelsäure wieder ergeben.

Eine Schwefelsäure von 1,28 sp. G. wurde in zwei Portionen getheilt. Die eine Menge wurde in einen ähnlichen Apparat gegeben, wie er für Tab. III benützt wurde, nur besass derselbe viel kleineren Fassungsraum (ca. 70 ccm). Der schädliche Raum über der Flüssigkeit war möglichst verringert.

Es ergab sich bei $D_a = 50\,A$, $D_k = 10\,A$ aus der Versuchszelle 57,6 ccm Gas, davon 46,9 ccm H und 10,7 ccm O, gleichzeitig aus dem Voltameter 70,4 ccm Knallgas = 46,93 ccm H und 23,47 ccm O; bei $D_a = 10\,A$, $D_k = 50\,A$ aus der Versuchszelle 63,1 ccm Gas, davon 43,4 ccm H und 19,7 ccm O, aus dem Voltameter 65,7 ccm Knallgas = 43,8 ccm H und 21,9 ccm O.

Aus diesen Daten berechnet sich der zur Bildung von Ueberschwefelsäure verwendete Stromantheil bei $D_a = 50$ zu

54,4 %, bei $D_a = 10$ zu 10,0 %, der Reduktionsbetrag ist gering.

Die zweite Portion wurde durch Elektrolyse mit Membran ($D_a = 100$) auf 48,3 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. angereichert und hierauf gleichfalls in den Apparat gegeben. Die Oettel'sche Methode ergab jetzt bei $D_a = 50$, $D_k = 10$ aus der Versuchszelle 38,6 ccm Gas, davon 25,2 ccm H und 13,4 ccm O, aus dem Voltameter 57,8 ccm Knallgas = 38,53 ccm H und 19,27 ccm O; bei $D_a = 10$, $D_k = 50$ aus der Versuchszelle 57,7 ccm Gas, davon 35,3 ccm H und 22,4 ccm O, aus dem Voltameter 65,6 ccm Knallgas = 43,73 ccm H und 21,87 ccm O.

Der zur Ueberschwefelsäurebildung verwendete Stromantheil berechnet sich hieraus bei $D_a = 50$ zu 30,5 %, bei $D_a = 10$ zu minus 2,5 %; der zur Reduktion verwendete Stromantheil betrug gleichzeitig bei $D_k = 10$ 34,6 %, bei $D_k = 50$ 19,3 %.

Bei der Stromdichte von 50 A p. qdm Anodenoberfläche sank die Ausbeute also von 54 % auf 30 %, bei der Stromdichte 10 A p. qdm ergab der Versuch sogar **mehr** Sauerstoff als gleichzeitig das Voltameter lieferte.

Die Temperatur wurde bei diesen Versuchen dadurch möglichst gleich gehalten, dass der gefüllte Apparat solange in zerkleinertes Eis gestellt wurde, bis man annehmen durfte, die Flüssigkeit habe gleichmässig die Temperatur 0° angenommen. Die Concentrationszunahme der ausserhalb des Apparates elektrolysirten Säure wurde nicht ermittelt, sie hätte ja nur günstig einwirken können.

Eine interessante Erscheinung zeigte sich, als mit der bei Tab. III verwendeten Einrichtung versucht wurde, die Säure vom spez. G. 1,65 mit einer Stromdichte von 100 A zu elektrolysiren. Während bei einer Stromdichte von 50 A die Badspannung 4,5 V. betrug, ging bei einer Steigerung der Spannung überhaupt kein Strom mehr durch die Zelle, selbst dann nicht, als die Badspannung auf 12 V. gesteigert wurde. Die gleiche Erscheinung trat bei einer Säure von 1,7 spez. G. ein, hier konnte jedoch schon die Stromdichte von 50 A mit 12 V. Spannung nicht mehr erreicht werden.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass in einem durch Eis gekühlten Glasschälchen Schwefelsäure verschiedener Concentration unter Anwendung eines Platinbleches von 7 qcm Oberfläche als Kathode und eines Platindrahtes von 0,4 qcm Oberfläche als Anode elektrolysirt wurde. Bei gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure von 1,83 spez. G. war bei 28 V. Spannung an den Elektroden nur ganz schwache Gasentwickelung zu sehen, das Ampèremeter zeigte auf Null. Bei Steigerung der Spannung auf 30 V. begann fast momentan eine äusserst lebhafte Zersetzung und die Stromstärke überschritt sofort 3 A. Dieser Elektrolyse-Verzug — wenn wir den Vorgang so nennen dürfen — trat aber nur ein, wenn man mit geringer Spannung (z. B. 14 V.) anfing und dieselbe allmählich steigerte; er trat nicht ein, wenn man sofort die Spannung von 28 V. auf die gekühlte Säure wirken liess.

Durch Erwärmen der Säure wurde dieser Verzug aufgehoben. Hielt man aber während des Erwärmens den Stromkreis geschlossen, so trat jedesmal erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur plötzlich ein starker Strom auf. Säure von 1,55 spez. G., die bei einer Stromdichte von 100 A nur 5,1 V. Badspannung erfordert hatte, konnte unter Anwendung der Anode von 0,4 qcm mit 14 V. noch nicht elektrolysirt werden. Erwärmte man die Säure langsam durch Einstellen in 40° warmes Wasser, während an den Elektroden die Potentialdifferenz von 14 V. herrschte, so zeigte sich auch hierbei nur eine äusserst spärliche Gasentwickelung, das Ampèremeter blieb auf Null stehen. Bei 33° C. begann die Gasentwickelung stürmisch zu werden und die Stromstärke stieg sogleich auf 3 A. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte Säure von 1,6, 1,65 und 1,7 spez. G., doch trat hier der Beginn des starken Stromdurchganges erst bei Temperaturen von 37° C. bezw. 45° und 44° ein. Es giebt also für mässig verdünnte Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ein Maximum der Stromdichte, das nicht überschritten werden kann.

Um diese auffällige Erscheinung verstehen zu können, erinnern wir uns, wie die Vorgänge beim Anwachsen der

Stromdichte verlaufen. Die Verkleinerung der Elektrodenoberfläche oder Verstärkung des Stromes bewirkt, dass sich die Jonen gegenseitig mehr und mehr nähern. Es geben also allmählich eine immer grössere Anzahl Jonen gleichzeitig auf der Flächeneinheit ihre elektrische Ladung ab. Das entstandene Reactionsprodukt — in unserm Falle hauptsächlich Ueberschwefelsäure — verbreitet sich in der Flüssigkeit und die Anode wird wieder für neue Jonen frei. Schliesslich wird aber ein Punkt kommen, wo die Jonen so dicht auftreten, dass die reichlich gebildete Ueberschwefelsäure keine Zeit mehr findet, sich von der Elektrode zu entfernen. Die Letztere ist vielmehr gleichmässig mit höchst concentrirter Ueberschwefelsäure umgeben, welche ebenso wie chem. reine Schwefelsäure kaum leiten wird: die Leitung ist also unterbrochen. Nach und nach vertheilt sich zwar das Reactionsprodukt in der umgebenden Flüssigkeit, doch geht diese Mischung bei der Abwesenheit fast jeder Gasentwickelung so langsam vor sich, dass gleichzeitig nur äusserst kleine Elektrodentheilchen hierdurch frei gelegt werden, an denen sofort wieder neue Ueberschwefelsäure entsteht. Der Stromdurchgang ist zwar nicht völlig aufgehoben, aber ein ganz minimaler.

Es ist begreiflich, dass dieser Stillstand nur in concentrirteren Säuren eintreten kann. Er wird auch bei diesen aufgehoben, einmal durch Wärmezufuhr von aussen, wodurch die Ueberschwefelsäure zersetzt wird, oder durch eine ganz bedeutende Steigerung der Spannung, d. h. durch Wärmezufuhr von innen, denn an der kleinsten frei gelegten Anodenstelle wird infolge des hochgespannten Stromes, welcher sie passirt, eine so grosse Erwärmung hervorgerufen, dass die unmittelbar benachbarte Ueberschwefelsäure sich zersetzt und reichliche Gasentwickelung auftritt — die Elektrolyse wird dann unter bedeutender Temperatursteigerung sofort stürmisch.

Aus der gleichen Ursache sind auch die in den Tab. I und III angegebenen Stromdichten der concentrirteren Säuren nicht direkt mit denen der schwä-

chern Säuren vergleichbar. Bei den letzteren werden sich die an der Anode bildende Schwefelsäure und Ueberschwefelsäure viel schneller in der Flüssigkeit vertheilen als bei den ersteren. Die in der gleichen Zeit zur Wirkung kommende Anodenoberfläche wird also bei den concentrirteren Säuren erheblich kleiner, die Stromdichte demnach thatsächlich grösser sein als angegeben. Es ist dies ein weiterer Grund, weshalb diese concentrirten Säuren bei scheinbar geringer Stromdichte eine grosse Ausbeute aufweisen.

Nachdem eingehend der Einfluss der drei Factoren: Stromdichte, Säureconcentration und Temperatur auf die Bildung der Ueberschwefelsäure und ihre engen wechselseitigen Beziehungen dargelegt sind, sollen noch einige Worte über den Einfluss der Temperatur allein gesagt werden.

Während die Ueberschwefelsäureausbeute bei allmählich wachsender Stromdichte und Säureconcentration ein Maximum durchläuft, zeigte sich bei allen Versuchen, die direct vergleichbar waren, ausnahmslos eine Erhöhung der Ausbeute mit sinkender Temperatur. Dies hat seinen Grund zum Theil ganz gewiss darin, dass die Ueberschwefelsäure um so schneller zerfällt, je höher die Temperatur ist. Es könnte demnach die Bildung der Ueberschwefelsäure von der Temperatur bis zu einem gewissen Grade unabhängig sein.

Allein ein Umstand spricht dafür, dass thatsächlich die Entstehung der Ueberschwefelsäure durch niedrige Temperatur begünstigt wird. Der Einfluss der Temperatur ist nämlich um so auffälliger, je verdünntere Schwefelsäure elektrolysirt wird, während anderseits die fertige Ueberschwefelsäure gegen Erhitzen um so beständiger wird, je verdünnter die gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure ist. Wahrscheinlich wird die Jonisation der Schwefelsäure von der Temperatur so beeinflusst, dass bei niederer Temperatur eine relativ grössere Anzahl (HSO_4)-Jonen vorhanden ist, als bei höherer Temperatur.

Einfluss der Gegenwart von Metallsulfaten auf die Bildung von Ueberschwefelsäure.

Es war durch die Arbeiten von Berthelot und Elbs bekannt, dass bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Abscheidung von überschwefelsaurem Ammonium erfolgt.

Bei der Elektrolyse reiner Schwefelsäure ist anfänglich die Bildung der Ueberschwefelsäure am reichlichsten, wenn die angewandte Säure ein spez. G. von 1,45 hat. Da aber die meisten Metallsulfate nur sehr wenig in so concentrirter Schwefelsäure löslich sind, war zu erwarten, dass die geringe Menge in Lösung befindliches Metallsalz keinen deutlichen Einfluss auf die ohnehin schon reichliche Bildung von Ueberschwefelsäure würde erkennen lassen. Wie wir später sehen werden, konnte durch Elektrolyse einer Säure von 1,3 spez. G. die höchste Concentration an Ueberschwefelsäure erreicht werden. Es wurde deshalb bei der ersten Versuchsreihe (Tab. V) Säure von 1,3 spez. G. als Grundlage gewählt.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie früher bei der Elektrolyse reiner Schwefelsäure. In ein durch Eis gekühltes Becherglas kam die zu untersuchende Lösung (meist 50 ccm), in das Becherglas wurde die Thonzelle gestellt, welche die Kathodenflüssigkeit (bei Tab. V je 60 ccm Schwefelsäure von 1,3 spez. G.) aufnahm. Die Kathode war ein Platinblech, die Anode ein Platindraht, der die Thonzelle ringförmig umschloss.

Tab. V.

$2^1/_2$ A. $D_a = 100$.

Anodenflüssigkeit je 50 ccm. Versuchsdauer je 40 Minuten.

H_2SO_4 in g p. Ltr. an NH_4 gebunden	frei	Temp. C.	Badspannung V.	$H_2S_2O_8$ g p. Ltr.	Stromausbeute
—	494	$7^1/_2{}^0$	4,4	54,5	45,0%
83	411	$7^1/_2{}^0$	4,5	75,0	62,0 „
165	329	$7^3/_4{}^0$	4,6	84,1	69,5 „
247	247	8^0	4,7	90,9	75,1 „
329	165	12^0	4,7	89,3	73,8 „
411[1]	83	9^0	4,9	102,8	85,0 „

1) Thatsächlich weniger, da ein Theil NH_4HSO_4 auskrystallisirt war.

Die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure (gebundene plus freie) betrug jedesmal 494 g im Liter. Die Gegenwart von Ammoniumsulfat erhöht die Ausbeute von 45 % auf 85 %.

Eine gesättigte neutrale Ammonsulfatlösung entspricht ungefähr 400 g H_2SO_4 p. Ltr. Auf diese Concentration ist die in Tab. VI mitgetheilte Versuchsreihe basirt. Die Dauer der Einzelversuche betrug hier je 30 Minuten.

Tab. VI.

Je 50 ccm Anodenflüssigkeit mit 400 g H_2SO_4 p. Ltr. davon: an NH_4 gebunden / frei	$2^1/_2$ A $D_a = 10$ A			$2^1/_2$ A $D_a = 50$ A			$2^1/_2$ A $D_a = 100$ A		
	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute
0 / 400	7°	3,90	1,7 %	$7^1/_2$°	4,25	15,3 %	9°	4,85	28,5 %
80 / 320	6°	4,05	5,4 „	$7^1/_2$°	4,25	42,4 „	$8^1/_2$°	4,85	48,5 „
160 / 240	$6^1/_2$°	4,20	16,2 „	$7^1/_2$°	4,30	55,3 „	8°	4,95	59,6 „
240 / 160	7°	4,25	28,4 „	7°	4,45	68,7 „	8°	5,05	69,3 „
320 / 80	6°	4,40	47,3 „	8°	4,55	75,3 „	$7^1/_2$°	5,30	79,0 „
400 / 0	7°	4,55	53,1 „	$8^1/_2$°	4,65	81,7 „	$7^1/_2$°	5,50	84,9 „

Zum Vergleiche sind in Tab. VII die Resultate zusammengestellt, wenn einmal Schwefelsäure, ein andermal Ammonsulfatlösung von entsprechendem Gehalt elektrolysirt wurde.

VII.

$2^1/_2$ A. $D_a = 50$.

H_2SO_4 g p. Ltr.	Neutrale Ammonsulfatlösung			Freie Schwefelsäure		
	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute
80	8°	5,50	11,1 %	8°	4,80	0,0 %
160	8°	5,05	37,2 „	6°	4,25	0,5 „
240	7°	5,00	59,1 „	6°	4,20	1,0 „
320	$7^1/_2$°	4,90	73,8 „	6°	4,15	4,4 „
400	7°	4,95	82,2 „	6°	4,15	15,3 „

Die Ausbeute an Ueberschwefelsäure steigt bei allen Stromdichten regelmässig mit wachsendem Ammoniumgehalt (Tab. V u. VI). Eine (neutrale) Lösung von Ammoniumsulfat ergiebt stets eine beträchtlich höhere Ausbeute als eine Schwefelsäure von gleichem Gehalt (Tab. VII). Ein dem sauren Ammoniumsulfat entsprechendes Verhältniss von freier zu gebundener Schwefelsäure zeigt keine besonders günstige Wirkung, wie Tab. VIII lehrt; die Ausbeute z. B. bei 400 g Gesammtschwefelsäure fällt zwischen die entsprechenden Werthe von Tab. VI; ebenso wird Tab. V in Wahrheit einen stetigen Verlauf haben und der eine niedrigere Werth durch die bei diesem Versuch beobachtete höhere Temperatur bedingt sein.

Tab. VII.

$2^1/_2$ A. $D_a = 50$.

Die Schwefelsäure zur Hälfte an Ammonium gebunden, zur Hälfte frei.

Gesammtschwefelsäure g p. Ltr.	Temp. C.	Spannung V.	Stromausbeute
160	$7^1/_2{}^0$	4,55	12,8 %
320	8^0	4,40	40,2 „
400	$7^1/_2{}^0$	4,40	59,7 „
480	7^0	4,45	69,7 „
640	$7^1/_2{}^0$	4,55	76,8 „

Das Maximum an Stromausbeute ergab eine neutrale gesättigte Ammonsulfatlösung bei $D_a = 100$, nämlich 85 %. Berücksichtigt man, dass ganz sicher bald nach Beginn der Elektrolyse auch das reichlich gebildete Ammoniumpersulfat einen Theil der Stromleitung übernehmen wird, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass in dieser Lösung für die Bildung von Ueberschwefelsäure ausschliesslich günstige Jonen vorhanden sind.

In neutraler Ammoniumsulfatlösung können natürlich nur die Anionen $(SO_4)''$ und $(NH_4SO_4)'$ vorkommen. Es könnte demnach die Bildung des überschwefelsauren Ammons direkt durch Aneinanderlagerung von NH_4SO_4-Resten erfolgen, wie die Bildung der Ueberschwefelsäure aus den

HSO_4-Resten. Diese Annahme ist aber, wie wir weiter unten sehen werden, nicht wahrscheinlich und auch nicht nothwendig, da neutrale Ammonsulfatlösung sofort nach Beginn der Elektrolyse an der Anode sauer wird, selbst wenn man in die Kathodenkammer ganz concentrirtes Ammoniak giebt. Macht man die Anodenflüssigkeit direkt ammoniakalisch, so wird das freie Ammoniak in kurzer Zeit zerstört, es entweicht kein Sauerstoff mehr, sondern statt dessen Stickstoff und die Anodenflüssigkeit enthält dann nachweisbare Mengen salpetersaures Ammonium.

Von sonstigen Metallsalzen wurde der Einfluss der Sulfate vom Kalium, Natrium, Magnesium, Kupfer, Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt und Nickel untersucht.

Mangansulfat und Kobaltsulfat ergaben bei der Elektrolyse beträchtliche Mengen Mangani- und Kobaltisulfat, weshalb diese beiden Metalle aus der Betrachtung ausgeschieden werden sollen.

Die untersuchten Lösungen hatten die verschiedensten Zusammensetzungen. Als charakteristisch sind in Tabelle IX die Resultate dreier Versuchsreihen mitgetheilt.

Die Lösungen enthielten hier je 480, 320 und 200 g freie Schwefelsäure im Liter und ausserdem je 40 g Schwefelsäure an das betreffende Metall gebunden. Vorangestellt sind die Resultate mit reiner Schwefelsäure von 520, 360 und 240 g im Liter. Da in den angewandten jeweils 50 ccm Anodenflüssigkeit nur 2 g Schwefelsäure an Metall gebunden waren, der Strom von $2^1/_2$ A in der Stunde aber 9,08 g H_2SO_4 transportirt, so wurde die Versuchsdauer auf 15 Minuten herabgesetzt, um eine im Verlauf der Elektrolyse eintretende Veränderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit möglichst auszuschliessen. Die angeführten Zahlen sind der Durchschnitt zweier Versuche. Als Kathodenflüssigkeit diente reine Schwefelsäure von 480, 320 bezw. 200 g im Liter.

Das Chrom gehört, streng genommen, gleichfalls nicht in die Tabelle, da sich bei der Elektrolyse von Chromsulfat

auch in stark saurer Lösung stets Chromsäure bildet, auf die bei der Analyse keine Rücksicht genommen wurde. Die Stromausbeuten sind deshalb zu hoch gefunden.

Tab. IX.

$2^1/_2$ A. $D_a = 50$.

M =	Stromausbeute		
	$\frac{M\,40}{H\,480}$	$\frac{M\,40}{H\,320}$	$\frac{M\,40}{H\,200}$
H	31,1 %	1,1 %	0,4 %
Mg	32,1 „	1,8 „	0,6 „
Zn	37,3 „	5,0 „	1,0 „
Cu	33,0[1] „	6,8[2] „	1,3 „
(Cr'''	29,2 „	7,8 „	3,0 „)
Na	39,4 „	9,6 „	2,8 „
Fe'''		9,7 „	
Ni	44,4 „	20,9 „	6,3 „
NH_4	49,6 „	29,7 „	7,4 „
K	48,0[3] „	31,4 „	17,4 „
Al'''	66,7 „	50,9 „	26,4 „

Es soll gleich hier darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die angeführten Zahlen keine absoluten Werthe darstellen. Man kann mit derselben Lösung, bei derselben Stromdichte, derselben Temperatur, besonders bei kürzerer Versuchsdauer, so erheblich verschiedene Ausbeuten an Ueberschwefelsäure erhalten (siehe unten: Einfluss der Elektrode), dass die grössten Unterschiede ebensoviel wie bei den äussersten Gliedern jeder Reihe in Tab. IX betragen können. Gleichwohl ist der Einfluss gewisser Metallsalze unzweifelhaft vorhanden, denn in welcher Reihenfolge und unter welchen Bedingungen auch immer die Versuche angestellt wurden, stets ergab sich, dass die Gegenwart von Nickel, Ammonium, Kalium oder Aluminium eine oft ganz bedeutende Steigerung der Ueberschwefelsäureausbeute zur Folge hatte.

---

1) $\frac{Cu\,12}{H\,480}$ 2) $\frac{Cu\,23}{H\,320}$ 3) $\frac{K\,30}{H\,470}$

Auffällig ist es, dass das Natrium im Gegensatze zum Kalium und Ammonium die Ueberschwefelsäurebildung fast gar nicht begünstigt.

Bei einem Strome von 2 A, einer Anodenstromdichte von 100 A p. qdm ergab eine Säure von 360 g H_2SO_4 p. Ltr. (H 360) 44% Ausbeute an Ueberschwefelsäure (Versuchsdauer 15 Min.). Wurde eine Lösung $\frac{Na\,20}{H\,340}$ in der wohl leicht verständlichen Bezeichnungsweise der Tabelle IX, d. h. eine Lösung, die 340 g Schwefelsäure p. Ltr. frei und 20 g an Natrium gebunden enthielt, gleich lange elektrolysirt, so resultirte eine Ausbeute von 45,5%, während die entsprechende Lösung $\frac{K\,20}{H\,340}$ 56,2% ergab. Unter gewissen Bedingungen konnte mit einer Stromdichte von 50 A in einer verdünnten Säure von 360 g Schwefelsäure im Liter 28% Ausbeute an Ueberschwefelsäure erhalten werden, während die Lösung $\frac{Na\,20}{H\,340}$ 31,6%, die Lösung $\frac{K\,20}{H\,340}$ dagegen 47,8% in je 15 Minuten ergab. Mit derselben Lösung erhielt man sogar bei einstündiger Elektrolyse, trotzdem der allergrösste Theil des Kaliums schon nach kurzer Zeit als schwerlösliches Kaliumpersulfat ausgeschieden und damit unwirksam wurde, noch eine Durchschnittsausbeute von 34,9%. Als hierauf wieder reine Schwefelsäure von 360 g im Liter mit derselben Membran, derselben Elektrode — kurz, unter denselben Bedingungen — elektrolysirt wurde, sank die Ausbeute sofort auf 26,7%.

Die Steigerung der Ueberschwefelsäureausbeute durch das Kalium könnte man sich dadurch hervorgerufen denken, dass die Ueberschwefelsäure infolge der Schwerlöslichkeit des Kaliumpersulfats zum grössten Theil in den nicht jonisirten Zustand übergeht und dadurch die Verluste durch Elektrolyse schon gebildeter Ueberschwefelsäure verringert werden. Bedenkt man aber, dass bei dem zuletzt angeführten Beispiel in den 50 ccm Flüssigkeit, die elektrolysirt wurden, nur 1 g Schwefelsäure oder 2 g Ueberschwefelsäure

an Kalium gebunden sein können, während sich nach fünfzehn Minuten andauernder Elektrolyse ($2^1/_2$ A) bereits 1,08 g, nach 1 Stunde aber 3,17 g Ueberschwefelsäure vorfanden (davon 1,9 g in Lösung und 1,27 g als $K_2S_2O_8$ ausgeschieden), so sieht man ein, dass diese Anschauung nicht stichhaltig ist.

Dies ist noch viel auffälliger beim Aluminium. Während es überhaupt nicht gelang, weder durch Elektrolyse von reinem Aluminiumsulfat oder thonerdehaltiger Schwefelsäure noch durch Auflösen von Thonerde in überschwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten, das Thonerdesupersulfat seiner Leichtlöslichkeit wegen in fester Form zu erhalten, genügen doch äusserst geringe Beimengungen von Aluminiumsulfat zu einer Schwefelsäure, um die Ueberschwefelsäurebildung um ein Beträchtliches zu steigern.

Eine Schwefelsäure von 360 g im Liter ergab bei fünfzehn Minuten langer Elektrolyse 22% Ausbeute an Ueberschwefelsäure, eine Lösung $\frac{\text{Al}\,10}{\text{H}\,350}$ 41,6%, eine Lösung $\frac{\text{Al}\,5}{\text{H}\,355}$ 35,1%. Bei einstündiger Elektrolyse erhielt man unter denselben Bedingungen mit reiner Schwefelsäure H 360 21,1%, mit $\frac{\text{Al}\,10}{\text{H}\,350}$ 40,0%, mit $\frac{\text{Al}\,5}{\text{H}\,355}$ 37,9% Ausbeute. Rückkehr zur reinen Schwefelsäure von 360 g p. Ltr. ergab sofort wieder einen Abfall der Ausbeute auf 25,2%.

Die Gegenwart geringer Mengen von Metallsulfaten, besonders die Gegenwart von Ammonium-, Kalium- und Aluminiumsulfat beeinflusst also in noch unerklärter Weise die Jonisation verdünnter Schwefelsäure so, dass bei der Elektrolyse derselben weit mehr für die Ueberschwefelsäurebildung günstige Jonen zur Entladung gelangen, als unter gleichen Umständen bei Abwesenheit dieser Salze.

Einen ähnlichen Einfluss hat Salzsäure.

Eine Schwefelsäure ergab 43,9% Ausbeute an Ueberschwefelsäure. Setzte man zu 50 ccm dieser Säure 1 Tropfen conc. Salzsäure, so stieg die Ausbeute sofort auf 69%! Die

Flüssigkeit roch stark nach Chlor. Nach einstündiger Elektrolyse betrug die Durchschnittsausbeute 67,4%, die Flüssigkeit enthielt 6,12 g $H_2S_2O_8$ (in 50 ccm) und zeigte keinen auffälligen Chlorgeruch mehr. Die Reaction mit Silbernitrat war sehr viel schwächer als anfänglich, sie wurde auch nicht stärker nach Zusatz von Ferrosulfat, es scheinen also keine nachweisbaren Mengen von Sauerstoffsäuren des Chlors gebildet, sondern das meiste Chlor als solches gasförmig entwichen zu sein. Die zugesetzte Salzsäuremenge betrug höchsens 0,03 g HCl.

Ein andermal stieg die Ausbeute bei gleichem Salzsäurezusatz von 10% auf 57,3%! Die Flüssigkeit (50 ccm) enthielt nach $^1/_4$stündiger Elektrolyse 1,30 g $H_2S_2O_8$. Der Fehler, welcher bei der Analyse durch als Ueberschwefelsäure bestimmtes Chlor hätte verursacht werden können, beträgt — die ganze zugesetzte Salzsäuremenge als Chlor in Rechnung gebracht — höchstens 0,08 g $H_2S_2O_8$, ist also gering; die Ausbeute betrüge dann immer noch 54%. Die Rückkehr zu reiner Schwefelsäure ergab auch hier sofort wieder einen deutlichen Abfall in der Ausbeute (auf 19,5%), so dass also nicht etwa einer dauernden Veränderung der Elektrode die Ursache für die erhöhte Ausbeute zuzuschreiben ist.

Geringe Mengen von Salpetersäure hatten auf die Ueberschwefelsäurebildung keinen Einfluss.

Es soll noch erwähnt werden, dass das verwendete Nickelsulfat und auch das Aluminiumsulfat eine schwache Chlorreaction ergaben. Es ist deshalb möglich, dass besonders beim Aluminiumsulfat die erhaltenen Werthe durch diese Verunreinigung etwas beeinflusst wurden. Das Kalium- und Ammoniumsulfat erwiesen sich völlig chlorfrei.

Einfluss von Beschaffenheit und Anordnung der Elektrode auf die Bildung der Ueberschwefelsäure.

Die Gewinnung der vorstehenden Resultate wurde ganz ausserordentlich erschwert durch die auffällige Thatsache, dass reine Schwefelsäure verschiedenster Concentration unter

scheinbar gleichen Umständen sehr verschiedene Ausbeuten an Ueberschwefelsäure ergiebt, wie ein Blick auf Tab. X zeigt.

Tab. X.

$2^1/_2$ A. $D_a = 50$ A.

Nr.	H_2SO_4 g p. Ltr.	Versuchsdauer	Badspannung V.	Temp. C.	Stromausbeute
1	200 g	30 Min.	4,4	5°	1,0%
2	240 g	30 Min.	4,2	6°	1,0%
3	„	15 „	4,15	6°	0,9 „
4	„	15 „	4,2	6°	0,4 „
5	320 g	30 Min.	4,15	6°	4,4%
6	360 g	15 Min.	4,1	6°	1,1%
7	„	15 „	4,3	6°	23,2 „
8	„	15 „	4,3	6°	15,8 „
9	„	15 „	4,15	6°	7,9 „
10	„	15 „	4,15	6°	7,4 „
11	„	15 „	4,0	6°	2,6 „
12	„	15 „	4,0	6°	3,6 „
13	384 g	30 Min.	4,2	$7^1/_2$°	14,8%
14	400 g	30 Min.	4,25	$7^1/_2$°	19,5%
15	„	30 „	4,15	6°	8,9 „
16	„	30 „	4,15	6°	16,2 „
17	„	30 „	4,5[1]	7°	16,5 „
18	„	30 „	4,2	$6^1/_2$°	16,5 „
19	„	15 „	4,05	7°	30,7 „
20	„	15 „	4,05	7°	32,2 „
21	„	15 „	4,45	7°	51,0 „

Schwefelsäure von 360 g H_2SO_4 p. Ltr. ergab einmal (Nr. 6) weniger Ausbeute als eine Säure mit nur 320 g im Liter (Nr. 5), ja nicht mehr als schon Säure von 240 und selbst 200 g H_2SO_4 p. Ltr. ergeben hatte, während sie ein andermal 23,2% Ausbeute lieferte (Nr. 7), wiewohl eine viel concentrirtere Säure (384 und 400 g H_2SO_4 p. Ltr.) in der Regel viel weniger als 23% ergab. Bei der Säure von 400 g H_2SO_4 p. Ltr. schwankten die Ausbeuten von 8,9% bis 51%!

1) Bedeutend kleinere Kathodenoberfläche als sonst.

Meist betrug die Badspannung bei höherer Ausbeute mehr als bei niedriger, doch war auf diesen Umstand nicht allzuviel zu geben, weil ja die verwendeten Thonzellen durchaus nicht gleiche Porosität besassen und die Spannungsschwankungen hierdurch bedingt sein konnten. So betrug die Badspannung bei Nr. 14 4,25 V., bei Nr. 18 4,2 V. und doch waren die Ausbeuten beider Versuche ganz erheblich kleiner als bei Nr. 20, wo nur 4,05 V. Spannung beobachtet wurde.

Viel eher war zu vermuthen, nachdem der begünstigende Einfluss von Thonerdesulfat erkannt war, dass das Material der Thonzellen die Resultate insofern beeinflusse, als bald mehr, bald weniger Thonerdesulfat durch Diffusion in die Anodenflüssigkeit gelange. Nach den vergleichenden Versuchen bei Gegenwart von Metallsalzen war dies jedoch unwahrscheinlich; es machte nichts aus, ob dieselbe Thonzelle der Reihe nach mit den verschiedenen Lösungen oder ob für eine jede Lösung eine neue Thonzelle benutzt wurde, stets ergab sich annähernd dieselbe Reihenfolge in der Wirksamkeit der Metalle, wenn nur die Versuche nach einander ohne längere Unterbrechung ausgeführt wurden.

Die verwendeten Thonzellen selbst waren wochenlang mit Schwefelsäure von 1,4 spez. G. behandelt und darnach auf das Gründlichste gewässert worden, so dass nicht zu erwarten stand, dass namhafte Thonerdebeträge bei Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in Lösung gingen, zumal bei kurzdauernden Versuchen.

Um aber ganz sicher zu sein, wurde statt einer Thonzelle eine Membran aus Pergamentpapier verwendet. Zwei Versuche mit Schwefelsäure von 360 g H_2SO_4 p. Ltr. ergaben bei einer Stromdichte von 50 A p. qdm und einer Temperatur von 8° C. 16,3 % und 8,6 % Ausbeute an Ueberschwefelsäure. Also auch hier schwankten die Werthe erheblich und waren zudem beide um vieles grösser als die geringste Ausbeute (1,1 %), welche diese Schwefelsäureconcentration unter Verwendung einer Thonzelle ergeben hatte (Nr. 6).

Ja noch mehr, die Schwankungen wurden in gleicher Stärke beobachtet bei Weglassung jeder Membran unter Anwendung des weiter oben bei der Oettel'schen Methode beschriebenen Apparates. Eine Schwefelsäure vom spez. G. 1,3 ergab zu verschiedenen Zeiten 18,3—47,9% Ausbeute bei $D_a = 50$ und 32,1—62,9% Ausbeute bei $D_a = 100$. Ausserordentlich zahlreiche Versuche zeigten, dass diese grossen Schwankungen unabhängig von der Temperatur waren. Wiewohl der Einfluss der Temperatur sich immer in dem Sinne äusserte, dass bei unmittelbar auf einander folgenden Versuchen derjenige mit niederer Temperatur auch die höhere Ausbeute aufwies, so lagen doch die Temperaturen, bei welcher die Maxima und Minima an Ausbeute beobachtet wurden, in der Regel um weniger als 1° C. auseinander; ja es kam bei einigen Versuchen sogar vor, dass bei höherer Temperatur eine höhere Ausbeute als vordem bei niederer resultirte.

Durch geeignete Anordnung und Umgestaltung der Elektrode wurde ferner vermieden, dass ein längeres Verweilen der Reactionsprodukte an der Anode, also etwa eine grössere Concentrationsänderung stattfinden konnte, mit andern Worten, ein unregelmässiger Verlauf der bei der Elektrolyse entstehenden Strömungen war so gut wie ausgeschlossen — nichts half: Die gelegentlichen Schwankungen blieben bestehen.

In der Regel hatten sich die zu untersuchenden Lösungen und Säuren längere Zeit auf einer erheblich niedern Temperatur befunden, als bei der Elektrolyse herrschte; sie hatten in Winterkälte vor dem Fenster gestanden. Es war denkbar, dass sich ein in Bezug auf die (HSO_4-)Jonen übersättigter Zustand während kürzerer Versuchsdauer erhalten und hierdurch zeitweise zu hohe Ausbeuten gefunden werden konnten. Diese Erklärung erwies sich als falsch, denn Säure von 360 g H_2SO_4 p. Ltr. ergab nach längerem Stehen in der Kälte unmittelbar darauf bei 7° C. elektrolysirt 19,7%, vorher auf 40° C. erwärmt und wieder abgekühlt bei $7^1/_2$° 20,8% Ausbeute.

In all' dem regellosen Durcheinander zeigte sich nur eine Gesetzmässigkeit: Die Werthe zweier unmittelbar auf einander folgenden Versuche lagen in der Regel nicht allzuweit von einander. Die grössten Differenzen dagegen ergaben immer zeitlich weiter aus einander liegende Versuche. So wurde bei H 360 (Tab. IX und Tab. X, 6) zuerst die Ausbeute 1,1 % beobachtet, darauf wurde die ganze Reihe Doppelversuche der Tab. IX $\frac{\text{M } 40}{\text{H } 320}$ (also 20 Versuche) ausgeführt und als hierauf wieder H 360 elektrolysirt wurde, ergab sich die Ausbeute von 23,2 %, nach einiger Zeit eine solche von 15,8 %. Die Versuche 9 und 10 (Tab. X) sind hinter einander ausgeführt, ebenso (aber zu anderer Zeit) die Versuche 11 und 12. Die Versuche 14, 15, 21 wurden an verschiedenen Tagen, die Versuche 19 und 20 an ein und demselben Tage, die Versuche 16, 17 und 18 unmittelbar hinter einander ausgeführt.

Nachdem alle andern Factoren für die Erklärung der beobachteten Ausbeuteschwankungen als bedeutungslos erkannt waren, blieb es nur noch möglich, den Grund in einer allmählichen Veränderung der Elektrode zu suchen, und zwar schien die Ausbeute in der Regel mit längerem Gebrauch der Elektrode zu wachsen; doch zeigte sich dies nicht ausnahmslos.

Häufig ergab sich eine niedrige Ausbeute, wenn die Elektrode längere Zeit unbenutzt geblieben war. Einfaches Ausglühen der Elektrode in der nichtleuchtenden Bunsenflamme steigerte dann die Ausbeute sofort beträchtlich. So wuchs dieselbe bei einer Schwefelsäure von 360 g H_2SO_4 p. Ltr. und bei Verwendung einer wochenlang nicht benutzten Elektrode ($D_a = 100$) von 27,2 % durch Ausglühen auf 44 %, mit einer andern Elektrode ($D_a = 50$) von 8,6 % auf 22 %. Die Versuche wurden mit Membran von Pergamentpapier ausgeführt, die Versuchsdauer betrug 15 Minuten. Durch Behandeln der Elektrode mit schmelzendem Kaliumbisulfat und schmelzendem Kalihydrat und mehrmaliges Wiederholen des Ausglühens stieg die Ausbeute auf

29,8 %, sie fiel allmählich wieder auf 27 %, es war aber nicht möglich, die Ausbeute in kurzer Zeit wieder auf den geringsten bei derselben Säure und mit derselben Elektrode beobachteten Werth von 1,1 % herabzubringen. Die Elektrode wurde eine Zeit lang als Kathode benutzt, sie wurde mit Kohle bestäubt, mit Quecksilber verunreinigt, einige Zeit in Leuchtgas aufbewahrt, die Ausbeute blieb immer noch im Minimum 19,1 %, nach erneutem Ausglühen stieg sie wieder auf 28 %. Ja, als die Versuche nach einigen Tagen wieder aufgenommen wurden, ergab die Elektrode bei derselben Säure und derselben Stromstärke sogar 44 % Ausbeute bei Verwendung einer Thonzelle und 42 % mit Pergamentmembran. Nach nochmaligem Ausglühen wurden 43 % erhalten, die Ausbeute konnte also dadurch nicht weiter gesteigert werden. Als die Elektrode hierauf platinirt wurde, sank die Ausbeute herab auf 1 % bei Säure von 1,22 spez. G. (360 g H_2SO_4 p. Ltr.) und auf 24,9 % bei Säure von 1,4 spez. G. Durch kurzes Ausglühen, wodurch die Elektrode wieder metallisch glänzend wurde, resultirte bei Säure von 1,22 jetzt eine Stromausbeute von 29,5 %, bei Säure von 1,4 spez. G. eine solche von 77 %. Als die Elektrode einige Minuten mit warmem Königswasser behandelt und nach dem Abspülen nochmals geglüht wurde, erreichte die Ausbeute bei der Säure von 1,22 spez. G. wieder den Betrag von 43,9 %. (Bei all' diesen Versuchen war die Stromdichte 50 A p. qdm Anodenoberfläche, die Versuchsdauer je 15 Min.).

Wenn die Elektrode darauf, wie beim Platiniren, 1 Minute lang in einer verdünnten Platinchlorwasserstoffsäure bei äusserst schwachem Strome als Kathode benutzt worden war, ergab sie mit Säure von 1,22 spez. G. eine Ausbeute von 21,3 %, nach 5 Min. andauerndem Platiniren noch 9,6 %. In beiden Fällen war aber an der Elektrode noch kein Platinmohr zu sehen, sie hatte nur etwas vom Metallglanz eingebüsst.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode hat also einen ganz ausserordentlich grossen Einfluss auf die Ausbeute an Ueberschwefelsäure.

Was nun die Anordnung der Elektrode betrifft — es ist natürlich immer nur von der Anode die Rede —, so ist es ohne Weiteres klar, dass es nicht praktisch ist, dieselbe vertical anzuordnen, denn die gebildete Ueberschwefelsäure sinkt in diesem Falle längs der Elektrode herab und es entstehen so grössere Verluste durch Elektrolyse der Ueberschwefelsäure. Eine horizontale, ringförmige Anordnung vermeidet diesen Fehler.

Ebenso kann man sich aus dem Umstand, dass Säure von 1,45 ein Maximum an Ausbeute ergiebt (Tab. I u. III), ableiten, dass bei Säure unter 1,45 spez. G. eine tiefe, bei Säure über 1,45 spez. G. dagegen eine hohe Anordnung der Elektrode die beste Ausbeute liefern wird. Directe Versuche bestätigten dies.

Gewinnung von überschwefelsauren Salzen, von reiner Ueberschwefelsäure und Eigenschaften derselben.

Wir sahen früher, dass von allen Metallen das Aluminium am meisten die Bildung der Ueberschwefelsäure begünstigt. Es schien deshalb möglich, als Ausgangsmaterial für andere Salze überschwefelsaures Aluminium benutzen zu können. Da aber das Thonerdesulfat weder in verdünnter Schwefelsäure noch in reinem Wasser auch nur annähernd so leicht löslich ist als Ammoniumsulfat, kann man damit thatsächlich in keiner Weise so hohe Ausbeuten an Ueberschwefelsäure erreichen, wie sie eine neutrale Ammonsulfatlösung ergiebt. Auch wurde schon an anderer Stelle erwähnt, dass es nicht gelang, eine Ausscheidung von krystall. Thonerdesulfat zu erzielen. Es mögen deshalb die in dieser Richtung angestellten Versuche übergangen werden.

Das Kaliumsulfat ist aber noch viel schwerer löslich als Aluminiumsulfat und aus dem Grunde noch weniger als Ausgangsmaterial geeignet.

Elektrolysirte man eine nahezu gesättigte Lösung von Kaliumsulfat (mit 85,7 g K_2SO_4 p. Ltr.), so begann Ausscheidung von $K_2S_2O_8$, sobald der Gehalt von 7,2 g $H_2S_2O_8$

p. Ltr. erreicht war. Die Lösung enthielt dann ausserdem ca. 25 g freie Schwefelsäure p. Ltr. In einer solchen Flüssigkeit ist die Löslichkeit des $K_2S_2O_8$ also geringer als in reinem Wasser. Nach Marshall lösen 100 Theile Wasser bei 0° 1,77 Theile $K_2S_2O_8$, während in 100 ccm obiger Lösung bereits bei 1,00 Th. $K_2S_2O_8$ Ausscheidung beginnt. Noch viel weniger ist Kaliumpersulfat in einer kaliumsulfathaltigen Schwefelsäure von 350 g H_2SO_4 p. Ltr. löslich. 100 ccm einer solchen Flüssigkeit vermögen nur 0,265 g $K_2S_2O_8$ bei 0° in Lösung zu halten.

Das allein praktische Ausgangsmaterial ist das überschwefelsaure Ammonium, wie schon Berthelot erkannte, und ist die von Elbs angegebene Darstellungsweise so vollkommen, dass ihr kaum etwas hinzuzufügen bleibt. Die Ausbeute lässt sich noch um ein Geringes erhöhen, wenn man statt von einer sauren, von einer neutralen gesättigten Ammonsulfatlösung ausgeht und vor dem jedesmaligen Wiedersättigen der vom ausgeschiedenen Ammoniumpersulfat abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammonsulfat mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt.

Es soll nun im folgenden der Weg beschrieben werden, auf dem es gelang, eine chemisch reine Ueberschwefelsäure von ca. 500 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. zu erhalten.

Ein etwa 14 cm hoher, 7 cm weiter Standcylinder war mit einem eingeschliffenen, dreifach durchbohrten Glasstopfen versehen, durch dessen Bohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden sowie ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt waren. In den Cylinder passte eine Thonzelle so hinein, dass zwischen ihr und der Cylinderwand und ebenso zwischen Glasstopfen und Zelle nur ein schmaler Raum übrig blieb. Die Kathode ragte in die Thonzelle und bestand aus einem grösseren, cylindrisch gebogenem Platinblech, während die Anode, ein Platindraht von ca. 2,5 qcm Oberfläche, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umschloss. Die Thonzelle wurde nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure von 400 g H_2SO_4 p. Ltr., der äussere Raum mit 70 ccm Schwefelsäure von 510 g

H_2SO_4 p. Ltr. gefüllt und die Anode vor Beginn der Elektrolyse frisch ausgeglüht. Der ganze Apparat wurde in einem grösseren Gefäss bis über den Deckel hinaus vollständig in zerkleinertes Eis eingebettet und eine Nacht lang ein Strom von 3—2 A hindurch geschickt. Gleichzeitig durchfloss der Strom ein grösseres Kupfervoltameter und ausserdem war ein Knallgasvoltameter so angeordnet, dass es nach Bedarf eingeschalten werden konnte.

Die Stromausbeute (nach der Oettel'schen Methode ermittelt) betrug zu Beginn des Versuches 70 %, am andern Morgen nach 13stündiger Elektrolyse nur noch 3 %. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen. Im Kupfervoltameter waren 32,5 g Cu transportirt = 27,5 A-St. Die Anodenflüssigkeit betrug noch 58 ccm, sie war frei von Wasserstoffsuperoxyd und enthielt neben 129 g H_2SO_4 510 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr., die Stromausbeute ergiebt sich hiernach zu 29,6 %.

40 ccm der gewonnenen Anodensäure wurden bei 0° in einem gekühlten Porzellanmörser mit der berechneten Menge gleichfalls auf 0° abgekühltem Baryumcarbonat verrieben und nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein gehärtetes Filter gesogen. Das anfänglich von Baryumsulfat schwach getrübte Filtrat enthielt nach dem Absetzen in der klaren Lösung 519 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. und war frei von Baryum, frei von Schwefelsäure. Ein Platintiegel, in dem eine Probe der Säure abgeraucht wurde, zeigte keine Gewichtszunahme und keinen Rückstand. Zugegebenes Baryumcarbonat veranlasste keinen Niederschlag mehr, sondern löste sich klar auf. Eine Titration mit Natronlauge ergab die Endreaction, nachdem soviel Alkali zugesetzt war, als die durch Permanganat ermittelte Menge Ueberschwefelsäure zur Sättigung verlangte. Als Indikator diente bei dieser alkalimetrischen Bestimmung wässerige Lösung von Methylorange. Der Indikator wurde erst zugegeben, nachdem die grösste Menge der freien Säure bereits gesättigt war, um einer Zerstörung des Farbstoffes durch längeres Verweilen in der überschwefelsäurereichen Flüssigkeit vorzubeugen. Der Farbenumschlag aus rothgelb in gelb ist ebenso bestimmt

wie bei Schwefelsäure zu erkennen, erst nach einiger Zeit tritt Zerstörung des Farbstoffes ein, die Lösung geht aus gelb in farblos über.

Die gewonnene Menge genügte nicht zur Füllung unseres kleinsten Pyknometers; eine angenäherte Ermittelung ergab das spez. Gewicht der chemisch reinen Ueberschwefelsäure von 519 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. zu 1,302 bei 0°.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit zunehmenden Mengen Wassers verdünnt und das spez. Gewicht der einzelnen Verdünnungen bestimmt. Das Pyknometer wog leer 16,5556 g, mit reinem Wasser gefüllt 43,3436 g, mit Säure von 438 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. 49,9688 g, mit solcher von 272 g p. Ltr. 47,5089, mit solcher von 169 g p. Ltr. 45,9328 und von 75 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. 44,4976 g. Die angeführten Zahlen sind die direkten (nicht corr.) Wägungsergebnisse bei 14° C.

Die hieraus berechneten spez. Gewichte sind nachstehend zusammengestellt und dabei zum Vergleich der Gehalt von Schwefelsäure gleichen spez. Gew. angeführt.

Tab. XI.

spez. Gewicht bei $\frac{14^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	$H_2S_2O_8$		H_2SO_4	
	Gew. %	g p. Ltr.	Gew. %	g p. Ltr.
1,042	7,2%	75 g	6,2%	65 g
1,096	15,4 „	169 „	13,8 „	151 „
1,154	23,6 „	272 „	21,4 „	246 „
1,246	35,2 „	438 „	33,0 „	411 „
1,293 (?)	40,1 „	519 „	38,4 „	496 „

In dem untersuchten Intervall von 1,0 — 1,3 spez. Gew. ist danach die Ueberschwefelsäure durchgehends spezifisch leichter als eine Schwefelsäure von gleichem Gehalt.

Von jeder Concentration und auch von der rohen Säure, wie sie direkt durch die Elektrolyse erhalten worden war, wurde eine Probe in einem mit Kork verschlossenem Präparatenglas bei Temperaturen zwischen 0° und 17° C. auf-

bewahrt und von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt an $H_2S_2O_8$ und H_2O_2 untersucht.

Es zeigte sich, dass reine Ueberschwefelsäure sich nur langsam zersetzt, und zwar um so langsamer, je verdünnter sie ist (Tab. XII). Die Geschwindigkeit des Zerfalls nimmt in dem Masse zu, als sich die entstehende Schwefelsäure in der Flüssigkeit anreichert. Der Zerfall ist in kurzer Zeit vollständig, wenn von Anfang an eine grössere Menge Schwefelsäure zugegen ist. Unter geeigneten Bedingungen kann hierbei reichlich Wasserstoffsuperoxyd entstehen, worauf a. a. O.[1]) bereits näher eingegangen wurde.

Tab. XII.

	Gehalt in g per Liter an		
	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_4
anfangs	510	—	129[2]
nach 4 Tagen	487	Spur	161
„ 13 „	411	—	238
„ 32 „	39	7,0	605
„ 56 „	—	3,8	644
anfangs	438	—	—
nach 4 Tagen	431		7
„ 13 „	423	—	15
„ 32 „	356	1,6	83
„ 56 „	258	2,2	182
anfangs	272	—	—
nach 4 Tagen	267	—	5
„ 13 „	264	—	8
„ 32 „	259	—	13
„ 56 „	244	Spur	28
anfangs	169	—	—
nach 4 Tagen	166	—	3
„ 13 „	163	—	6
„ 32 „	162	—	7
„ 56 „	157	—	12

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1895. 471.

2) Direkt ermittelt, die übrigen H_2SO_4-Gehalte sind berechnet.

	Gehalt in g per Liter an		
	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_4
anfangs	75	—	—
nach 4 Tagen	73	—	2
„ 13 „	73	—	2
„ 32 „	72	—	3
„ 56 „	70	—	5

Die Zersetzung einer andern Flüssigkeit zeigte bei einer Temperatur wenig unter 6° C. folgenden Verlauf:

	Gehalt in g per Liter an		
	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_4
anfangs	434	—	183[1]
nach 2 Tagen	414	—	203
„ 7 „	347	1,8	271
„ 14 „	308	1,8	310

Sehr rasch ist der Zerfall in höherer Temperatur bei gleichzeitiger Gegenwart von viel freier Schwefelsäure, wie schon weiter vorn (Tab. IV) hervorgehoben wurde.

Eine Flüssigkeit, die im Liter 109,5 g Ueberschwefelsäure und 530 g Schwefelsäure enthielt, wurde eine halbe Stunde auf 50° C. erwärmt, es fand eine lebhafte Sauerstoffentwickelung statt und die Analyse ergab noch 2,08 g $H_2S_2O_8$ und 8,76 g H_2O_2 im Liter. Bei weiterem halbstündigem Erwärmen auf allmählich 90° C. ging der Gehalt zurück auf 1,19 g $H_2S_2O_8$ und 3,6 g H_2O_2 im Liter.

Die letzten Spuren von Ueberschwefelsäure sind dagegen auch in stark saurer Lösung und sogar bei Gegenwart oxydirbarer Substanzen erst durch anhaltendes Kochen völlig zu zerstören. 0,34 g Oxalsäure wurde mit 30 ccm einer Auflösung von überschwefelsaurem Ammonium (entsprechend 0,58 g $H_2S_2O_8$) unter Zusatz von 10 ccm concentrirter Schwefel-

1) Direkt ermittelt, die übrigen H_2SO_4-Gehalte sind berechnet.

säure wiederholt aufgekocht. Die Flüssigkeit enthielt nach dem Erkalten noch

0,207 g unzersetzte Oxalsäure,
0,175 g Wasserstoffsuperoxyd,
0,007 g unzersetzte Ueberschwefelsäure.

Es waren also von der Ueberschwefelsäure

zur Oxydation von Oxalsäure verwandt	0,205 g = 35,3 %	der angewandten Ueberschwefelsäuremenge.
als Wasserstoffsuperoxyd vorhanden	0,175 g = 30,2 %	
als unzersetzte Ueberschwefelsäure vorhanden	0,007 g = 1,2 %	
ohne Oxydationswirkung zersetzt	0,193 g = 33,3 %	

Auch in alkalischer Lösung ist die Oxydationswirkung der Ueberschwefelsäure auf Oxalsäure nur ganz unvollkommen.

Im analytischen Theil ist bereits darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Einwirkung der Ueberschwefelsäure auch auf Mohr'sches Salz (in verdünnter Lösung) erst nach einiger Zeit vollständig ist.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von überschwefelsaurem Ammonium mit Alkohol, so fällt das Salz zum grössten Theil wieder aus; der Alkohol kann aber tagelang mit ihm bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben, ohne eine merkbare Oxydation zu Aldehyd zu erleiden; beim stärkeren Erwärmen dagegen tritt dieselbe energisch ein.

Ueberschwefelsaures Kalium und Ammonium kann man mit einiger Vorsicht aus ziemlich heissem Wasser umkrystallisiren, ohne einen nennenswerthen Verlust durch Zersetzung befürchten zu müssen; man darf nur nicht unnütz lange die Temperatur hoch halten.

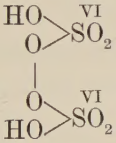
Die Salze der Ueberschwefelsäure sind im Uebrigen bereits von ihrem Entdecker Marshall eingehend untersucht. Ausser mit Kalium scheint die Ueberschwefelsäure sonst mit keinem Metall ein schwerlösliches Salz zu bilden. Eine von Schoop[1] gemachte Bemerkung, dass beim Versetzen von überschwefelsaurem Ammonium mit Bleiessig überschwefelsaures Blei ausfalle, beruht auf einem Irrthum. Eine Lösung

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894. 293.

von reinem überschwefelsaurem Ammonium giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag, wohl aber unreines Salz, der Niederschlag ist Bleisulfat. Die aus der Zersetzung des überschwefelsauren Bleis von Schoop abgeleiteten Folgerungen — er erblickt darin eine Bestätigung der Darrieus'schen Hypothese der Bleiaccumulatoren —, wurden schon a. a. O[1] als unrichtig nachgewiesen, ebenso die Unhaltbarkeit der Darrieus'schen Hypothese selbst, soweit sie sich auf die Wirkung der Ueberschwefelsäure bezieht.

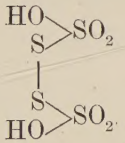
Bemühungen, ein saures Salz der Ueberschwefelsäure zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Es schied sich auch aus stark sauren Lösungen immer nur neutrales Salz ab.

Von verschiedenen Seiten ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen des überschwefelsauren Kaliums (aus der elektrolytischen Leitfähigkeit) ergaben für dieses die Formel $K_2S_2O_8$. Da, wie wir sahen, die Entstehungsweise der Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse gleichfalls zu dieser Formel führt, darf man wohl als sicher die Constitution



annehmen.

Die Ueberschwefelsäure ist darnach ein Analogon der Tetrathionsäure



Ein Theil der besprochenen Versuche ist schon in der „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ 1895 S. 417, 468, 473 veröffentlicht. Die genannte Publikation enthält ausserdem eine Anzahl Beobachtungen, die hier nur kurz gestreift wurden.

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1895. 473.

Die vorstehende Arbeit wurde im „Physikalisch-Chemischen Laboratorium“ hiesiger Universität auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Elbs ausgeführt.

Ich kann es mir nicht versagen, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer aufs Wärmste zu danken für die mannigfache Förderung, welche er mir zu Theil werden liess und für das rege Interesse, das er jeder Zeit an meiner Arbeit genommen hat.

Giessen, im Mai 1895.

Der Verfasser.

Lebenslauf.

Am 1. December 1861 wurde ich, Otto Wilhelm Schönherr, zu Chemnitz geboren, besuchte bis zum elften Jahre die mittlere Bürgerschule und von 1873—1881 das Realgymnasium meiner Vaterstadt, das ich Ostern 1881 mit dem Reifezeugniss verliess, um mich am Dresdener Polytechnikum 1881—1884 dem Studium der Chemie zu widmen.

In den Jahren 1884—89 war ich in Vienenburg, 1889 bis 1893 in Oker a. Harz und 1893/1894 in Ludwigshafen a. Rh. in Superphosphatfabriken praktisch thätig.

Im Wintersemester 1894/1895 bezog ich die Universität Giessen, um mich eingehend mit den neuesten Anschauungen der Chemie bekannt zu machen und besonders mit elektrochemischen Studien zu beschäftigen. Eine Frucht dieses Studiums ist die vorliegende Dissertationsschrift.